15Cr5MoVRE 油井管在长庆油田模拟中腐蚀产物演变规律研究

刘昀松[1],李 涛[1*],牛一然[2],韩 强[1*],刘浩嵘[3],白岩松[3]

(1. 内蒙古科技大学 材料科学与工程学院,内蒙古 包头 014010;
2. 内蒙古自治区新金属材料重点实验室,内蒙古 包头 014010;
3. 内蒙古科技大学 轻稀土资源绿色提取与高效利用教育部重点实验室,内蒙古 包头 014010)

摘 要:15Cr5MoVRE 合金作为油井管常用材料,通过添加 Cr、Mo、V 及稀土(RE)等元素,旨在提升其在恶劣环境中的抗腐蚀能力,延长服役寿命。采用室内溶液浸泡法研究了 15Cr5MoVRE 油井管在长庆油田模拟环境中腐蚀产物的演变规律。利用数码相机观察了腐蚀产物膜的表面宏观形貌,利用场发射扫描电镜(SEM)对腐蚀产物膜的微观形貌进行了观察,利用 X 射线衍射仪(XRD)和 EDS 对腐蚀产物结构和组成进行了分析,利用失重法计算平均腐蚀速率。研究结果表明:随着腐蚀周期的延长,腐蚀产物膜的平均厚度增大;腐蚀产物为 $CaCO_3$ 和 Fe_3O_4,腐蚀 120 h 后出现 Cr_2O_3,随着腐蚀周期的延长,$CaCO_3$ 含量逐渐减少,Fe_3O_4 和 Cr_2O_3 含量逐渐增大;腐蚀 240 h 后,连续致密的 Fe_3O_4、Cr_2O_3 腐蚀产物覆盖了基体的整个表面,在溶液与基体之间起到了机械隔离的作用;试验钢腐蚀 120 h、240 h、360 h 和 720 h 的腐蚀速率分别为 0.0574 mm/a、0.0646 mm/a、0.0632 mm/a 和 0.0527mm/a,腐蚀速率呈先增大后减小的趋势,当腐蚀 240 h 时,其平均腐蚀速率达到最大值。

关键词:15Cr5MoVRE;经济型油井管;腐蚀产物;长庆油田;稀土

中图分类号:TD955 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-0277(2026)03-0081-07

近年来,随着中国石油行业的快速发展,油井管的腐蚀问题已成为制约石油开采效率和管道安全的重要因素之一[1,2]。长庆油田作为中国最典型的“三低”油田[3,4],由于环境恶劣、工况复杂等因素,普通碳钢和部分低 Cr 钢腐蚀速度较快,严重降低油井管的使用寿命。结合经济成本,13Cr 钢和镍基合金虽然满足其使用要求,但因价格昂贵,大规模使用在“三低”油田上不切实际。因此经济型油井管腐蚀问题的解决对于保障油田持续高效开发至关重要。关于油井管的腐蚀行为,国内外的研究多集中在对比不同成分的油井管在相同环境下腐蚀行为和腐蚀机理的研究上,对于油井管在不同环境下腐蚀产物膜的演变规律及电化学行为的研究较少。15Cr5MoVRE 油井管是低合金高强度钢材,

收稿日期:2023-08-25
基金项目:高校基本科研业务费项目(2024RCTD013);内蒙古自治区研究生科研创新项目(KC2024067S);高校基本科研业务费项目(2024XKJX008)
作者简介:刘昀松(1998-),男,内蒙古赤峰人,硕士研究生,主要从事金属材料腐蚀与防护的研究,E-mail:1248941109@aqq.com
*通信作者:李 涛,教授,E-mail:836450192qq.com;韩 强,副教授,E-mail:qiang.han163@163.com
DOI:10.3724/S1004-0277.202603009

属于经济型油井管。结合稀土资源优势,本文研究 15Cr5MoVRE 油井管在长庆油田模拟环境中腐蚀产物的演变规律,对于优化油井管材料的选用和改进具有重要意义。

1 实验部分

1.1 材料

试样为某厂生产的 15Cr5MoVRE 热轧钢板经过 900 ℃保温 50 min,水淬之后进行 690 ℃回火,保温 90 min,空冷。试验钢含 0.08%碳(质量分数,下同)、铬+钼+钒之和约 6.5%、微量稀土。

1.2 实验方法

试样尺寸为 30 mm×20 mm×3 mm。用 180 目至 1200 目砂纸逐级打磨试样,采用室内浸泡试验。温度一定的情况下,CO_2 与 H_2S 的溶解度随压强的升高而增大,高压环境下 CO_2 与 H_2S 的腐蚀机理与常压下的腐蚀机理相同,故选用常压环境进行实验。在实验前进行除氧处理,试验模拟溶液成分由某油田现场数据提供,溶液中含有 Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-} 等,其中主要含有较多的 Ca^{2+}、较少的 Cl^-和 SO_4^{2-}。模拟溶液成分如表 1 所示,溶液温度为 70 ℃。腐蚀周期为 24 h、120 h、240 h、360 h 和 720 h,每周期平行试样 3 个。取各周期试样经过去离子水缓慢冲洗、无水乙醇清洗、冷风吹干,用于形貌观察和物相分析。采用数码相机观察试验钢除锈前后的宏观形貌,采用蔡司 Sigma 300 型场发射扫描电镜(SEM)观察腐蚀产物断面形貌及元素面扫结果(EDS),采用 Smartlab 型 X 射线衍射仪(XRD)对锈层进行物相分析。参考《GB/T 16545—2015》除锈并计算其平均腐蚀速率,腐蚀速率可按式(1)计算:

$$R = \frac{8.76 \times 10^7 \times (M - M_1)}{STD} \quad (1)$$

式中:R 为腐蚀速率(mm/a),M 为试验前的试样质量(g),M_1 为试验后的试样质量(g),S 为试样的总面积(cm^2),T 为试验时间(h),D 为材料的密度(kg/m^3)。

表 1 室内试验钢模拟水溶液配制表

Table 1 Preparation table for test steel simulation aqueous solution in laboratory tests

Drug name	Water sample/(g/L)
$CaCl_2$	16.500
$MgCl_2$	3.721
$NaHCO_3$	0.386
Na_2SO_4	1.997
KCl	9.074
NaCl	86.358

Note:The pH value of the solution was finally adjusted to 5 using dilute hydrochloric acid

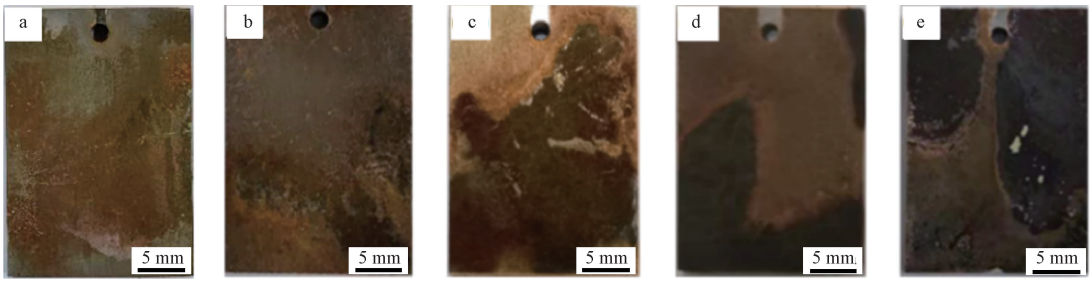
2 结果与分析

2.1 表面宏观形貌观察

采用数码相机拍摄不同周期浸泡下试验钢表面腐蚀产物的宏观形貌,浸泡周期分别为 24 h、120 h、240 h、360 h 和 240 h,如图 1 所示。由图 1a 至 e 可以看出,浸泡 24 h 时腐蚀产物颜色浅。浸泡 120 h 时腐蚀产物只在局部区域产生,仍有部分基体裸露在外。浸泡 240 h 时深颜色的腐蚀产物不断增多。随着腐蚀周期延长,浸泡试验进行至 360 h 后,深颜色腐蚀产物被黑色腐蚀产物取代[5],且黑色腐蚀产物比浅颜色腐蚀产物更加致密。

2.2 断面形貌观察及元素组成分析

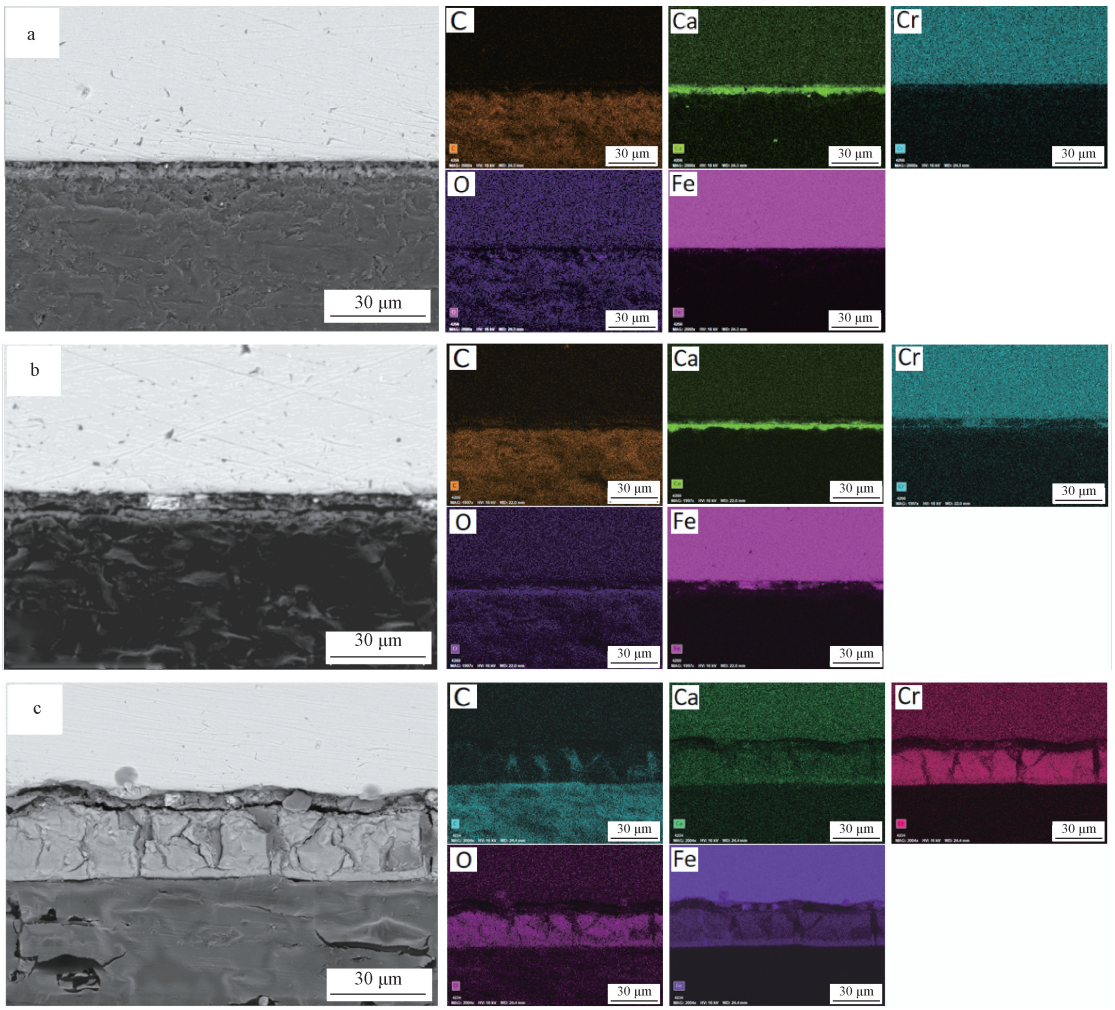
通过背散射电子像,观察不同浸泡周期下试验钢锈层断面微观形貌,如图 2 所示。浸泡 720 h 的实验钢与浸泡 360 h 的实验钢的腐蚀速率均是降低的,其腐蚀产物一致,并且均由腐蚀产物为主导机制起保护作用。试验钢在浸泡 240 h 后出现分层,随着浸泡周期的增加,腐蚀产物厚度逐渐增大,其中浸泡 120 h 后腐蚀产物平均厚度为 5.34 μm,浸泡 240 h 后腐蚀产物平均厚度为 8.62 μm,浸泡 360 h 后腐蚀产物平均厚度为 22.50 μm。随着浸泡周期的增加,试验钢表面出现了连续且致密的腐蚀产物,对基体起到了一定的保护作用。



a:24 h; b:120 h; c:240 h; d:360 h; e:720 h

图 1　试验钢不同腐蚀周期下的宏观形貌

Fig. 1　Macroscopic morphologies of different corrosion cycles of test steel



a:120 h;b:240 h;c:360 h

图 2　试验钢不同腐蚀周期下断面的微观形貌及元素面扫结果

Fig. 2　Micromorphologies and element surface scanning results of cross-sections under different corrosion cycles of test steel

由图 2 可见,浸泡 120 h 后,腐蚀产物仅有 Ca 元素;浸泡 240 h 后,腐蚀产物的外层以 Ca、O 元素为主,其内层出现了 Fe、Cr 元素;浸泡 360 h 后,腐蚀产物主要以 Cr、O、Fe、Ca 元素为主,其中 Cr、O 元素较为富集。结合腐蚀环境条件,初步推断整个浸泡过程中腐蚀产物可能为 $CaCO_3$、Cr_2O_3 以及 Fe 的氧化物。

2.3 物相定性及定量分析

图 3 为试验钢在不同腐蚀周期下 X 射线衍射图谱,利用 jade 软件分析可知,腐蚀产物主要为 Cr_2O_3、Fe_3O_4、$CaCO_3$ 等物质,与断面微观形貌及元素面扫结果一致。利用 K 值法对试验钢在不同腐蚀周期下腐蚀产物的组成进行定量分析,计算如表 2 所示。随着腐蚀周期延长,Cr_2O_3、Fe_3O_4 的含量逐渐增大,$CaCO_3$ 含量逐渐减小。

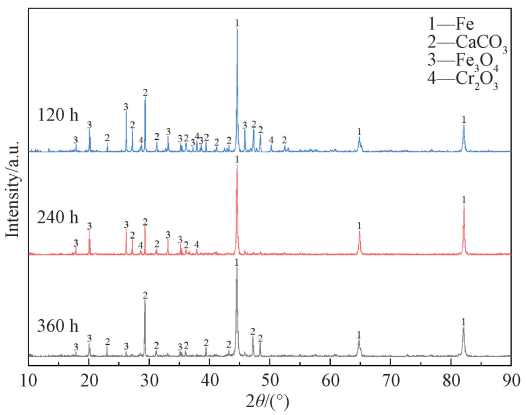


图 3 试验钢不同腐蚀周期下腐蚀产物 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of corrosion products at different corrosion cycles of test steel

表 2 试验钢不同腐蚀周期下腐蚀产物相对质量分数表/%(质量分数)

Table 2 Relative mass fraction of corrosion products at different corrosion cycles of test steel/%(Mass fraction)

Period/h	Fe_3O_4	Cr_2O_3	$CaCO_3$
120	0.117	/	0.883
240	0.148	0.060	0.792
360	0.225	0.115	0.660

对试验钢腐蚀产物进行物相分析,确定了腐蚀产物的类型,另外结合溶液环境中存在大量的 H^+、CO_3^{2-}、HCO_3^- 等,从而推断其主要的腐蚀形式与典型的 CO_2 腐蚀类似,具体腐蚀过程如下:

$$HCO_3^- + H^+ \rightarrow CO_2 + H_2O \quad (2)$$

$$Fe + H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3 + H_2 \quad (3)$$

由于碳酸亚铁的自由能较高,随着腐蚀持续进行,试验钢还会发生如下反应:

$$3FeCO_3 + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 3HCO_3^- + 5H^+ + 2e^- \quad (4)$$

经计算,Fe_3O_4 的自由能为-53627.296 J,在铁的氧化物中其自由能最低,在热力学上较为稳定。另外 Fe_3O_4 的密度较大,提高了腐蚀产物的致密度,从而对基体起到了良好的保护作用,有效阻碍了腐蚀的发展。由于试验钢属于含 Cr 钢,故还会发生如下反应:

$$Cr + 3H_2O \rightarrow Cr(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \quad (5)$$

$$2Cr(OH)_3 \rightarrow Cr_2O_3 + 3H_2O \quad (6)$$

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3 \quad (7)$$

$Cr(OH)_3$ 受热易脱水分解,产生轻微裂纹,如图 2c 所示,但 Cr_2O_3 具有较高的热力学稳定性。且 $Cr(OH)_3$ 为致密的非晶态钝化膜,随着腐蚀周期的增长,腐蚀产物膜出现大量 Cr 元素的富集[6,7],在溶液与基体之间起到了机械隔离的作用,既阻碍了离子的传输也提高了膜层的耐蚀性能,从而达到耐腐蚀的目的[8,9]。由于腐蚀介质属于弱酸性环境,结垢产物 $CaCO_3$ 也可以在基体表面发生沉淀。腐蚀初期(240 h 前),一方面 $CaCO_3$ 属于一级反应产物[10~12],相比于多级反应产物的 Fe_3O_4,$CaCO_3$ 会优先沉积在基体表面,从而在一定程度上抑制了 Fe_3O_4 的形成;另一方面溶液中的 Ca^{2+} 与基体表面溶解的 Cr^{3+} 存在竞争反应,由于 Ca^{2+} 浓度较高且具有较强的亲和力,Ca^{2+} 优先进行离子交换形成 $CaCO_3$,抑制了 Cr 的沉积和重新结晶。所以在腐蚀初期 $CaCO_3$ 含量较多,在整个腐蚀过程中起主导地位。但 $CaCO_3$ 膜层松散且堆积不均匀,不能有效阻碍离子的进出,从而导致基体表面加速腐蚀。腐蚀后期(240 h 后),溶液中

Ca^{2+}浓度降低,$CaCO_3$ 形成速率下降,并且 $CaCO_3$ 易脱附剥落[13],故 $CaCO_3$ 含量减小。随着基体表面 $CaCO_3$ 脱落的速度大于形成的速度,金属内部的 Cr 元素会被溶解并扩散到溶液中,而溶解物中的 Cr 则会沉积并重新结晶在产物膜表面,表面上出现 Cr 的富集,Cr_2O_3 含量增加。腐蚀产物中完整且稳定的富 Cr 层阻碍了基体表面与介质离子进行反应,减缓了基体表面的腐蚀。这也说明 $Cr(OH)_3$ 进行脱水反应形成 Cr_2O_3 的过程,基本不会降低其对基体表面的保护性。

2.4　腐蚀动力学

图 4 为试验钢浸泡不同周期后的腐蚀速率变化曲线。

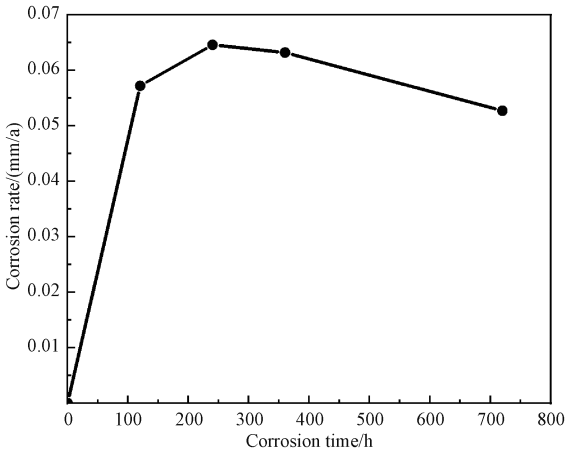


图 4　试验钢在长庆油田溶液环境中腐蚀速率曲线

Fig. 4　Corrosion rate curve of test steel in the solution environment of Changqing oilfield

随着浸泡周期的增加,试验钢腐蚀速率呈现先增大后减小的趋势。试验钢在腐蚀 120 h 时,其腐蚀速率为 0.0574 mm/a;在腐蚀 240 h 时,其腐蚀速率为 0.0646 mm/a;在腐蚀 360 h 时,其腐蚀速率为 0.0632 mm/a;在腐蚀 720 h 时,其腐蚀速率为 0.0527 mm/a,腐蚀速率计算结果与断面形貌及物相分析结果一致。腐蚀前期,基体表面局部区域开始出现腐蚀产物,腐蚀产物还没有覆盖整个基体表面,并且初期形成的腐蚀产物较为疏松,对基体的保护性较差,导致溶液中腐蚀介质仍可以与裸露的基体进行接触扩散,故腐蚀速率呈上升趋势。腐蚀 240 h 时,虽然出现了 Fe_3O_4、Cr_2O_3 等保护性较强的腐蚀产物,但由图 2b 可以看到,Fe_3O_4、Cr_2O_3 腐蚀产物并不连续,难以形成完整且稳定的富 Cr 层膜[14],仍然存在溶液离子接触基体表面的通道,此时腐蚀速率达到最大值。腐蚀后期,连续致密的 Fe_3O_4、Cr_2O_3 腐蚀产物覆盖了基体的整个表面,阻断了电解质溶液与基体直接发生反应[15],减缓了腐蚀的进行,因此腐蚀速率呈下降趋势。

3　结论

1. 腐蚀产物膜在 120 h、240 h 和 360 h 的平均厚度分别为 5.34 μm、8.62 μm 和 22.50 μm,呈逐渐增大的趋势。在整个腐蚀过程中,腐蚀产物为 $CaCO_3$ 和 Fe_3O_4,腐蚀 120 h 后出现 Cr_2O_3,其腐蚀类型与典型的 CO_2 腐蚀相似。

2. 腐蚀初期,$CaCO_3$ 先于 Fe_3O_4 和 Cr_2O_3 出现在基体表面,且抑制 Fe_3O_4 和 Cr_2O_3 的形成;腐蚀后期,$CaCO_3$ 含量减少,Fe_3O_4 和 Cr_2O_3 含量增大,形成完整且致密的富 Cr 层,有效地阻碍了基体表面与溶液离子发生反应,减缓腐蚀速率。

3. 随着腐蚀周期的延长,腐蚀速率呈先增大后减小的趋势,当腐蚀 240 h 时,其平均腐蚀速率达到最大值,腐蚀速率为 0.0646 mm/a。试验钢腐蚀 240 h 后,Cr_2O_3 腐蚀产物膜对基体表面的保护占主导作用。

参考文献:

[1]　杜明, 朱世东, 张骁勇, 等. 含 Cr 低合金钢的 CO_2 腐蚀产物膜形成及机理研究进展[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2019, 31(3): 335-342.
Du M, Zhu S D, Zhang X Y, et al. Research progress in formation and formation mechanism of CO_2 corrosion scale on Cr containing low alloy steel[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2019, 31(3): 335-342.

[2]　谢涛, 林海, 许杰, 等. 不同材质油套管钢的 CO_2 腐蚀行为[J]. 表面技术, 2017, 46(1): 211-217.
Xie T, Lin H, Xu J, et al. CO_2 corrosion behavior of oil

casing steel made from different materials[J]. Surface Technology, 2017, 46(1): 211-217.

[3] Xu L, Guo S Q, Chang W, et al. Corrosion of Cr bearing low alloy pipeline steel in CO_2 environment as static and flowing conditions[J]. Applied Surface Science, 2013, 270: 395-404.

[4] 李建中, 张发旺, 赵伟轩, 等. J55、3 Cr 在模拟长庆油田环境中的 CO_2 及 H_2S 腐蚀研究[J]. 材料保护, 2022, 55(12): 79-83.
Li J Z, Zhang F W, Zhao W X, et al. Study on CO_2 and H_2S corrosion of J55 and 3Cr in simulated Changqing oilfield environment[J]. Materials Protection, 2022, 55(12): 79-83.

[5] 范静. 稀土对高强汽车板在海洋大气环境中耐蚀性能的影响[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2019.
Fan J. Effect of Rare Earth on The Marine Atmosphericl Corrosion Behavior of High Strength Automobile Plate [D]. Baotou: University of Science and Technology of the Inner Mongol, 2019.

[6] 许立宁, 王贝, 路民旭. 6.5%Cr 钢在高温高压 CO_2 环境下的腐蚀行为研究[J]. 金属学报, 2016, 52(6): 672-678.
Xu L N, Wang B, Lu M X. Corrosion behavior of 6.5% Cr steel in high temperature and high pressure CO_2 environment[J]. Acta Metallurgica Sinica, 2016, 52(6): 672-678.

[7] Guo S Q, Xu L N, Zhang L, et al. Corrosion of alloy steels containing 2% chromium in CO_2 environments[J]. Corrosion Science, 2012, 63: 246-258.

[8] 张志升, 杜素珍, 尹志福. 模拟 CO_2 驱油环境油管材料的腐蚀行为与特征[J]. 材料保护, 2018, 51(9): 108-112.
Zhang Z S, Du S Z, Yin Z F. Corrosion behavior and characterization of tubing steels under simulated CO_2 flooding environment[J]. Materials Protection, 2018, 51(9): 108-112.

[9] Nose K, Asahi H. Corrosion properties of 3%Cr steel sinoiland gas environments [A]. Corrosion2001 [C]. Houston: NACE, 2001. 82.

[10] 张雅妮, 邵英杰, 张少刚, 等. Ca^{2+} 对 3Cr 钢在 CO_2 环境中腐蚀行为的影响[J]. 材料保护, 2023, 56(6): 55-62.
Zhang Y N, Shao Y J, Zhang S G, et al. Effect of Ca^{2+} on the corrosion behavior of 3Cr steel in CO_2 environment[J]. Materials Protection, 2023, 56(6): 55-62.

[11] 王贝. 含 Cr 合金钢在含 CO_2 湿气管道中的腐蚀及冲蚀机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2019.
Wang B. Study of Corrosion and Erosion Mechanism for Cr-bearing Alloy Steel in CO_2-containing Wet Gas Pipeline[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2019.

[12] Xu L N, Wang B, Zhu J Y, et al. Effect of Cr content on the corrosion performance of low-Cr alloy steel in a CO_2 environment[J]. Applied Surface Science, 2016, 379: 39-46.

[13] Ueda M. Effect of alloying elements and micro structure on stability of corrosion production $CO_2$and/or H_2S environments[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2005,34(1):43.

[14] 卢宋乐. 含 Cr 低合金钢 CO_2/H_2S 环境腐蚀产物膜形成及作用机理研究[D]. 北京: 北京科技大学, 2018.
Lu S L. The Formation and Impacting Mechanism of Corrosion Product Film of Low Chromium Alloy Steel in Co_2/H_2S Environment[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2018.

[15] Pessu F, Hua Y, Barker R, et al. A study of the pitting and uniform corrosion characteristics of X65 carbon steel in different H_2S-CO_2-containing environments[J]. Corrosion, 2018, 74(8): 886-902.

Study on the Evolution Mechanism of Corrosion Products in 15Cr5MoVRE Oil Well Pipe under Simulated Conditions of Changqing Oilfield

LIU Yun-song[1], *LI Tao*[1*], *NIU Yi-ran*[2], *HAN Qiang*[1*], *LIU Hao-rong*[3], *BAI Yan-song*[3]

(1. *School of Materials Science and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou* 014010, *China*;
2. *Inner Mongolia Key Laboratory of New Metallic Materials, Baotou* 014010, *China*;
3. *Key Laboratory of Green Extraction and High-efficiency Utilization of Light Rare Earth Resources of Ministry of Education, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou* 014010, *China*)

Abstract: The 15Cr5MoVRE alloy, a commonly used material for oil well pipe, incorporates alloying elements including Cr, Mo, V, and rare earth elements (RE) to enhance its corrosion resistance in harsh environments and extend service life. In this paper, the evolution law of corrosion products on 15Cr5MoVRE well pipe was studied by indoor solution immersion method. The surface macroscopic morphology of the corrosion product film was observed by digital camera, the microscopic morphology of the corrosion product film was observed by field emission scanning electron microscope (SEM), and the structure and composition of the corrosion product were analyzed by X-ray diffractometer (XRD) and EDS. The average corrosion rate was calculated by the weight loss method. The results show that the average thickness of the corrosion product film increases progressively with prolonged exposure to the corrosive environment. The corrosion products primarily consist of $CaCO_3$ and Fe_3O_4, Cr_2O_3 appeared after 120 h of corrosion. Over extended corrosion periods, $CaCO_3$ content was gradually decreased, Fe_3O_4 and Cr_2O_3 content gradually increased; After 240 h of corrosion, continuous dense Fe_3O_4 and Cr_2O_3 corrosion products cover the whole surface of the matrix, playing a mechanical role between the solution and the matrix; The corrosion rates of test steel of 120 h, 240 h, 240 h and 360 h and 720 h were 0.0574 mm/a, 0.0646 mm/a, 0.0632 mm/a and 0.0527 mm/a, respectively. The corrosion rate increases first and then decreases, when corroded for 240 h. Its average corrosion rate reaches the maximum value.

Key words: 15Cr5MoVRE; economical oil well pipe; corrosion products; Changqing oilfield; rare earth